

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
09/972158
10/09/01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03171567 A**

(43) Date of publication of application: **25.07.91**

(51) Int. Cl

H01M 10/40

(21) Application number: **01308861**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

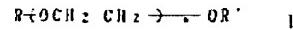
(22) Date of filing: **30.11.89**

(72) Inventor: **YONEYAMA SACHIKO
TANIGUCHI KEIJI
MASUBUCHI FUMITO**

(54) SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a high discharge efficiency, a long cycle life, and a high energy density, by covering the surface of a negative electrode with a high polymer film including an electrolyte solution which consists of an ether system compound and an electrolyte salt.



CONSTITUTION: A high polymer film to cover the surface of a negative electrode includes at least an ether system compound shown as the formula I and an electrolyte salt. In the formula I, R and R' show an alkyl radical, and n=1 to 3. As the electrolyte salt, a lithium salt is used. And by presenting an ether system compound stable to the oxidization and the reduction of lithium locally on the surface of the negative electrode, the effect to suppress the deterioration of the negative electrode is increased, and a short circuit is rarely generated. The cycle life of the secondary battery can be extended, consequently.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A) 平3-171567

⑫Int.Cl.
H 01 M 10/40

識別記号 庁内登録番号
Z 8939-5H
A 8939-5H

⑬公開 平成3年(1991)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 二次電池

⑮特 願 平1-308861

⑯出 願 平1(1989)11月30日

⑰発明者 米山 桂子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑱発明者 谷口 圭司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲発明者 堀潤 文人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑳出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉑代理人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明細書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

リチウムを負極活性質として用いる二次電池において、少なくとも一般式

$R_1OCN : CN : R_2O$ (R₁, R₂ : アルキル基: n = 1~3)で表わされるエーテル系化合物と電解質塩とからなる電解液を含むさせた高分子フィルムを負極表面に被覆することを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

【医療上の利用分野】

本発明は、二次電池に関する。

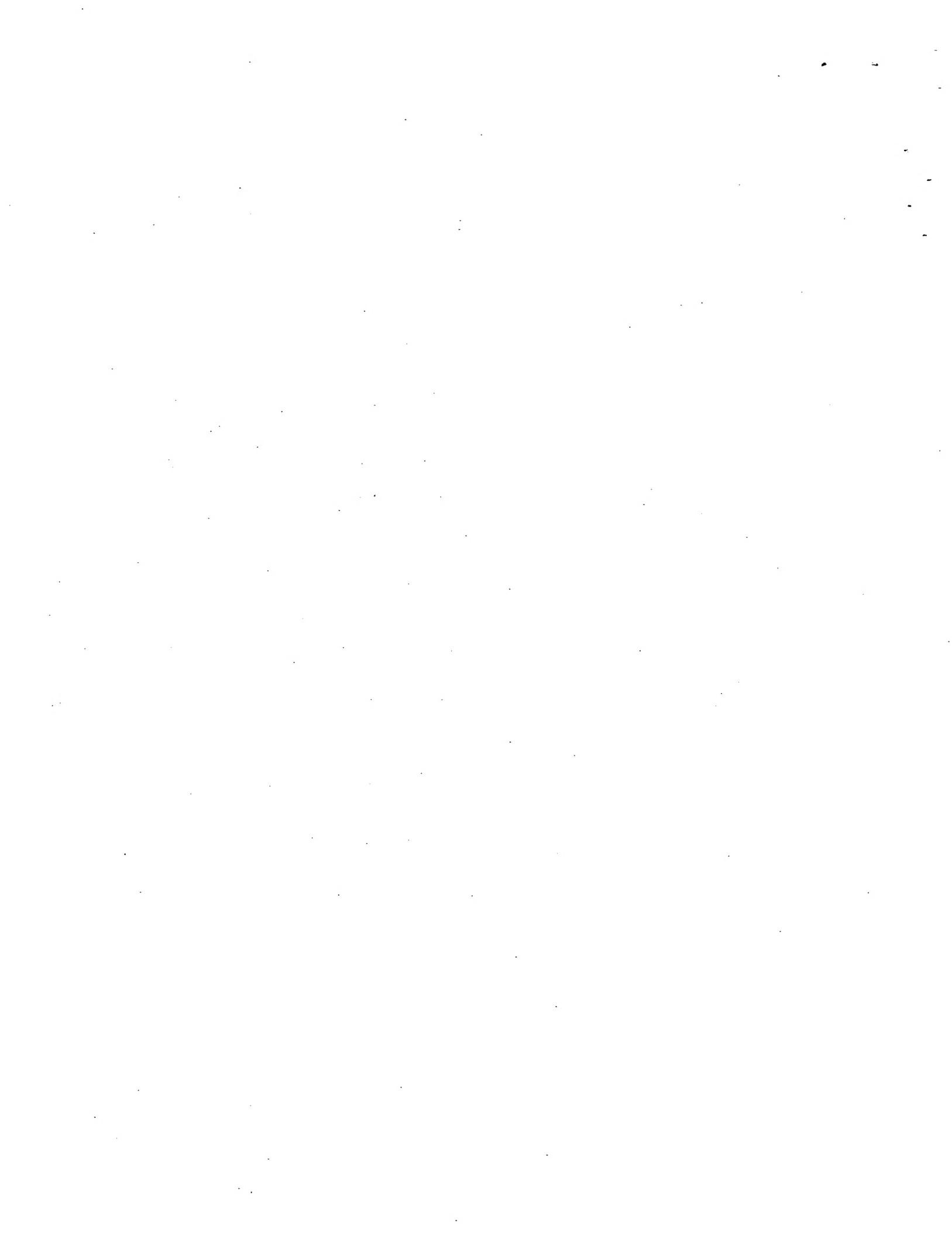
【従来の技術】

リチウムを負極活性質として用いる電池は軽量、小型でエネルギー密度を有する電池として知られ、一次電池として既に実用化されている。

しかしながら、二次電池としては充放電効率

及びサイクル寿命等が満足に得られず、残存する問題点が多い。これらの要因は主にリチウムの劣化、あるいは電解液の分解によるものと考えられる。すなわち、充放電をくり返すことによってモス状リチウム、あるいはデンドライトと呼ばれるリチウムの突起物が成長する。これがセパレーターを貫通し、電極間の短絡原因となってサイクル寿命を低下させる。あるいは電解液やその中に含まれる不純物等がリチウムと反応して、負極表面に不働態膜を形成し、電池の内部インピーダンスを増大させ、電池性能を低下させてしまう。

リチウムの充放電効率及びサイクル寿命を向上させる試みとしては従来よりリチウムの合金化が検討されているが十分なもののは得られていない [J.Electrochem.Soc. 134, 2665(1987)]。又、電解液組成を選択することにより、リチウムの劣化は大きく影響されることもよく知られており、リチウムの劣化が少ないLiAlF₆を塩として用いたり、リチウムの酸化還元電位



付近で比較的安定なエーテル系溶媒を電解液に添加して用いる試みが提案されているが、まだ充分な効果は得られていない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決し、充放電効率が高く、サイクル寿命が長く、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用負極を提供すること目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明はリチウムを負極活性物質として用いる二次電池において、負極表面に少なくともエーテル系化合物と電解質塩とからなる電解液を含有させた高分子フィルムを被覆することを特徴とする。

リチウムの酸化還元に対して安定なエーテル系化合物を負極表面に局在化させることにより、負極の劣化を抑制させる効果が著しく大きくなつた。電解液中にエーテル系化合物を添加する方法では本方法に比べて液中に各成分が均一に分散しているため、他の成分とリチウムが接触

ニリン重合体を活性物質とする電池が性能的に優れている。

これら重合体は、重合と同時に電解質アニオンと錯体を形成し、酸化還元反応に伴ってアニオンが出入りするが、この反応を利用して充池用電極に利用できる。

導電性高分子と錯体を形成するイオンとしては例えば、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、パラトルエンスルホン酸アニオン、ニトロベンゼンスルホン酸アニオン、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ などの錯アニオンあるいは AlCl_4^- 、 FeCl_4^- 、 GaCl_4^- などのルイス酸等をあげることができる。

上記導電性高分子は化学重合、電解重合、プラズマ重合により合成できるが、いずれの方法を用いてらうい。化学重合法は例えば "Conducting Polymers..105 (1987)" に、又、電解重合法は "J.Electrochem.Soc..130, 1306(1983)" に示されている。

本発明における負極材料としてはリチウムを

し、劣化していく確立も高いし、又、正極活性物質の劣化電位半に対してもエーテル系化合物のプラスの寄与が少ないので負極近傍にかたまって存在する方が、正、負極の利用効率があがり好ましい。

更に、負極表面を高分子フィルムで被覆することにより、くり返し充放電により生成したモス状、あるいはリチウムデンドライトが成長しにくいため、短絡もおこりにくく、従って寿命をのばすことが可能となる。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明における正極材料は、例えば V_2O_5 、 $\text{V}_{1.5}\text{O}_3$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 VS_2 等の層状化合物、導電性あるいは半導電性高分子等があげられる。

導電性あるいは半導電性高分子は例えばピロール、チオフェン、フラン、ベンゼン、アズレン、アニリン、ジフェニルベンジダン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンあるいはこれら誘導体を重合した材料があげられる。特にア

負極活性物質とする材料が用いられる。例えばリチウム、リチウム合金、リチウム廻間化合物等があげられる。

本発明において負極表面を被覆する高分子フィルムは、少なくともエーテル系化合物と電解質塩を含有する。

本発明において使用する純エーテル系化合物としては、一般式として $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}'$ R, R' はアルキル基、 $n=1 \sim 3$ であらわされる化合物が相当する。特に、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタンが好ましい。

高分子フィルムに含まれる電解質塩としてはリチウム塩が用いられる。

高分子フィルムで負極表面を被覆する方法としては電解質塩を溶解したエーテル系化合物を含有させた高分子フィルムを負極に密着させても良いし硬化剤を添加したエーテル系化合物よりなる電解液を負極表面にキャスティングしたあと熱又は光硬化させ、フィルム化しても良い。

又、エーテル系電解液と高分子フィルムとからなる複合膜をキャスティングにより成形してもよい。硬化剤とは具体的にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂原料等があげられるがこれらに限ったものではない。硬化剤あるいは高分子フィルムは分子内にエーテル結合を有していれば、硬化剤自身もイオン伝導に寄与するため好ましい。

本発明で用いられる高分子フィルムは後述する電解液に不溶でなくてはならない。従って、解説部等を導入すると好ましい。

本発明で用いられる電解液は1種類以上の溶出と電解質塩からなる。溶媒としては例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テープチロラクトン及び誘導体、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド等があげられる。ここに前記のエーテル系溶媒やベンゼン等の低粘性溶出を添加して用いてもよい。

SnO_2 、 In_2O_3 等の金属酸化物、炭素体、ポリビロール等の高導電率度を有する材料を圧着、密着、焼結等マッキ等により密着し、導電効率をあげることが好ましい。

【実施例】

実施例1

アニリン 0.5M を含む 1.5N 過酸水素液中で反応極として 10μm のステンレスシート（反応面積 3×3cm²）、対極として白金を用い、1mA/cm² の定電流によりアニリンの還元を行った。過電位は 300/mV とした。このニッケルボリアニリン電極を流水にて十分洗浄した後、0.2N 硫酸中で対極としてニッケル、陰極として四和目こう電極 (SCE) を用い、-0.4V vs SCE まで電位をかけて充分に脱ドーピング操作を行った。これを 20% のヒドラジン水溶液を用いて還元し、十分洗浄、乾燥し、ポリアニリン電極を得た。

次に、負極の被覆を以下の手順で行った。
ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキ

電解質塩としては SCN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 等のアニオンとのリチウム塩が用いられる。

電解質塩の濃度は正極活性物質の種類により異なる。 MnO_2 や TiS_2 等の正、負極ともリチウムの脱元反応により電池として機能する材料は、電解液の導電率が最大となる濃度範囲で調整するとよい。又、導電性高分子を活性物質として用いる電池は充電時と元電時で電解液中のイオン濃度が変化するため、最適な濃度範囲として 3M ~ 7M が好ましい。

本発明の電池は正極と負極が接触して短絡することをさけるため、セパレーターを用いても良い。セパレーターは例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の織布、不織布、ガラス微粒等の不織布、あるいはこれらの複合体が用いられる。

又本発明の電池は集電体として、Ni、Al、Pt、Au 等の金屬、ステンレス鋼等の合金、

シドの共重合体からなるトリオール（平均分子量約 6000）の末端OH基をアクリル酸クロリドを用いてアクリル酸エチル化したもの 10g と LiBF₄ 0.35g、5-ニトロアセナフテン 0.04g をジメトキシエタン 40g に溶解しリチウム-アルミニウム（Al 50%）上にキャスティングした。これに高純水を用いて 100V/cm² で 10 分間光照射して 20μm の固体状電解質を形成した。

上記ポリアニリン正極とリチウム合金属、セパレーターとして東燃タビルス製タビルス、ステンレスメッシュ負極板電極とから第1図に示す電池を作製した。電解液としてテープチロラクトン/エトキシメトキシエタン=7/3 混液に LiBF₄ を 3M 溶かして調製して、第1図の電池に注入しシールした。

この電池を 2.5~3.8 V まで 0.1A の定電流で充放電を行い、放電容量を求めた。

実施例2

実施例1において負極の被覆を以下の手順で

特開平3-171567 (4)

行った。ジメトキシポリエチレングリコール(M-250)のL；B.F.：1M塩酸40gを10℃に加熱し、6gのポリフル化ビニリデンを溶解させ、そのままリチウム－アルミニウム合金(±0.65%)上にキャスティングし、厚さ20μmの被膜を作型した。実施例1と同様に電池を作製し、評価を行った。

比較例

実施例1において負極を固体状態保持で被覆せずに、他は同様な構成で電池を作製し評価を行った。

以上の結果を表に示す。

表

	放電容量*	
	初期(nAh/g)	50回(nAh/g)
実施例1	113	113
〃 2	123	113
比較例	121	85

* 正極活性物質 1gあたりの容量

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の二次電池は、

リチウム負極をエーテルを含む固体状態保持で被覆したことにより、負極の劣化が抑制される結果、高エネルギー密度を維持しつつサイクル寿命を延長することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明二次電池の構成を説明する図。

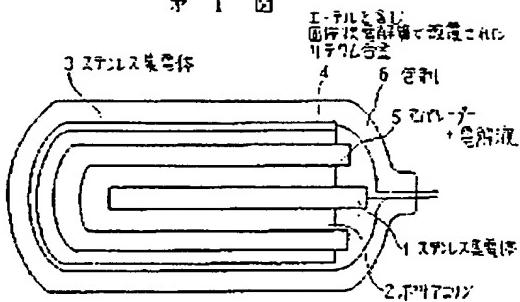
特許出願人 株式会社リコー

代理人 井理士 小松秀崇

代理人 井理士 旭 宏

代理人 井理士 加々美紀雄

第1図



〔公報種別〕特許法第17条の2の規定による補正の掲載
〔部門区分〕第7部門第1区分
〔発行日〕平成9年(1997)6月20日

〔公開番号〕特開平3-171567
〔公開日〕平成3年(1991)7月25日
〔年通号数〕公開特許公報3-1716
〔出願番号〕特願平1-303361
〔国際特許分類第6版〕

H01M 10/40

〔F1〕

H01M 10/40 Z 7738-4K
A 7738-4K

手続補正書(全文)
平成8年10月21日

特許庁長官 殿

1. 著用の請求
平成1年特許公報303361号

2. 補正をする者
登録の権利 有効出願人
大 久 (62) 株式会社リコー

3. 代理人
〒107 (電話 3326-3234)
姓 所 京都市伏見区中島町下中島3号
本社カピスハイツ
氏 名 (732) 特許士 小林秀昌

姓 所 国 稲
氏 名 (832) 特許士 稲 喜

姓 所 国 稲
氏 名 (847) 特許士 稲 喜

4. 補正を立てる日付 日 21

5. 補正の内容 明記

6. 補正の内容

- (1) 第6頁4段7~8行に「マスク」とあるを「モスクワクム」と訂正する。
- (2) 同4段9行に「リチウムアンドライド」とあるを「ゲンドライド」と訂正する。
- (3) 同6頁9行に「R、R'はアルキル基、n=1~3」とあるを「(R、R')はアルキル基、n=1~3」と訂正する。
- (4) 第1回を專用印のように訂正する。